

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-214583
(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.CI. G03F 7/027
C08F220/30
C08F257/00
C08F299/02
G03F 7/028
G03F 7/033
H05K 3/06
H05K 3/18

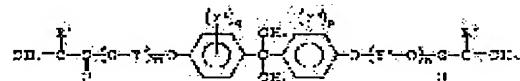
(21)Application number : 11-013735
(22)Date of filing : 22.01.1999

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : ISHIKAWA TSUTOMU
ICHIKAWA TATSUYA
OHASHI TAKESHI

(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND PHOTORESIST ELEMENT USING SAME AND MANUFACTURE OF RESIST PATTERN AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition short in minimum developing time and forming a resist film breakable by a shock of spray or the like and especially excellent in adhesion and resolution and to provide a photosensitive element using this, and manufactures of a resist pattern and the printed circuit board having this pattern by incorporating a specified photopolymerizable compound and specified compounds.



SOLUTION: This photosensitive resin composition is composed essentially of (A) a binder polymer having carboxyl groups and styrene or its derivative as copolymerizable components and (B) a photopolymerization initiator and (C) a photopolymerizable compound having a polymerizable ethylenically unsaturated group in the molecule and (C) is represented by the formula tin , and it is cured by the compound represented by the formula in which each of R1 and R2 is, independently, an H atom or a methyl group; each of Y1 and Y2 is, independently, a 2-6C alkylene group; each of Z1 and Z2 is, independently, a halogen atom or a 1-20C alkyl or 3-10C cycloalkyl group or the like; (m) and (n) is a positive integer of 4-12; and each of (q) and (p) is, independently, 1-4.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

4/5

FPC4-0343-
OCWOC-XX
'05.2.08
SEARCH REPORT

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-214583

(P2000-214583A)

(43)公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int.Cl.⁷
 G 03 F 7/027
 C 08 F 220/30
 257/00
 299/02
 G 03 F 7/028

識別記号
502

F I
G 03 F 7/027
C 08 F 220/30
257/00
299/02
G 03 F 7/028

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-13735

(22)出願日

平成11年1月22日(1999.1.22)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 石川 力

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 市川 立也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 大橋 武志

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 100071559

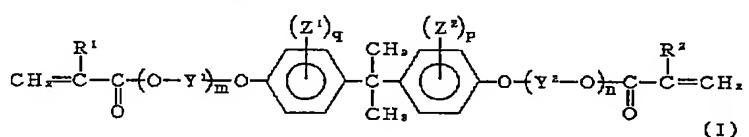
弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

(57)【要約】 (修正有)

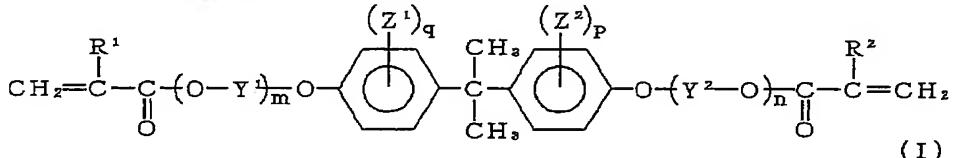
【課題】 最少現像時間が短かく、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撃により割れ、さらに密着性及び解像度が特に優れた感光性樹脂組成物及びそれを使用した感光性エレメント、及びレジストパターンの製造法並びにこのレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有パインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 下記一般式(I)で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリ



(式中、R¹及びR²は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、Y¹及びY²は各々独立に炭素数2~6のアルキレン基を示し、Z¹及びZ²は各々独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、m及びnはm+n=4~12になるような正の整数であり、q及びpは各々独立に1~4ある)で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーが、(a) メタクリル酸20~40重量%、スチレン2~40重量%及び一般式(II)

【化2】



(R³は、水素原子またはメチル基を示し、R⁴は、炭素数1~12のアルキル基を示す)で表される単量体20~78重量%を共重合成分として得られるバインダーポリマーである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーが、重量平均分子量が20,000~120,000のバインダーポリマーである請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 成分の光重合開始剤が2,4,5-トリアリールイミダゾールニ量体である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

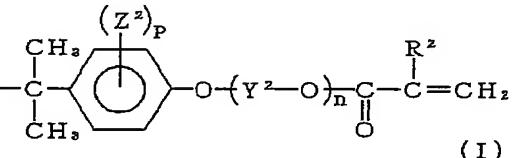
【請求項5】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の配合割合が、(A) 成分が(A) 成分及び(C) 成分の総量100重量部に対して、40~80重量部、

(B) 成分が(A) 成分及び(C) 成分の総量100重量部に対して、0.1~20重量部、(C) 成分が

(A) 成分及び(C) 成分の総量100重量部に対し

マー、(B) 光重合開始剤及び(C) 一般式(I)

【化1】



て、20~60重量部であり、かつ(C)成分中、一般式(I)で表される化合物が5~40重量部含まれる請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【請求項7】 請求項6記載の感光性エレメントを、場合によって存在する保護フィルムを剥がしながら、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項8】 請求項7記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッティング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板、金属の精密加工等の分野に用いられるレジストとして支持層と光重合層からなる、いわゆるドライフィルムレジスト(以下DFRと略す)が用いられている。DFRは、一般に支持層上に光重合性組成物からなる光重合層を積層し、多くの場合、更に、該光重合層上に保護用のフィルムを積層することにより形成される。DFRの用途は、大きく分けると、回路形成用とソルダレジスト用の2種類に分けられる。回路形成用DFRは、サブトラクティブ法又はエッチドフォイル法と呼ばれる方法により回路を形成するのに用いられる。サブトラクティブ法とは、表面とスルーホールの内壁が銅層で覆われたガラスエポキシ基板等の回路形成用基板を用い、余分な銅をエッティングにより取り除いて回路を形成する方法であり、この方法はさらにテンディング法と呼ばれる方法とめっき法と呼ばれる方法に分けられる。

【0003】 テンディング法とは、チップ部品搭載のための銅スルーホールをレジストで保護し、エッティング、レジスト剥離を経て回路形成を行うものであり、このた

めレジストの被膜強度は強いことが望ましい。一方、めっき法とは、テンティング法と逆に、スルーホール部及び回路となるべき部分を除いてレジストを被覆し、レジストで覆われていない部分の銅表面を半田めっきし、レジスト剥離して、半田めっきのパターンを形成し、この半田めっきのパターンをエッティング液に対するレジストとしてエッティングを行い、回路の形成を行うものである。

【0004】テンティング法においては、エッティング液をレジストと銅の間に浸潤させないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にエッティング液が浸潤すると、所望する部分の銅がエッティングされてしまい、回路の断線などが起こる。テンティング法と同様にめっき法においても、めっきをレジストと銅の間にもぐらせないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にめっきがもぐると、所望しない部分にもめっきのパターンが形成されてしまい、その後のエッティングで所望しない部分の銅が残存することになる。サブトラクティブ法のDFRを用いてプリント配線板を作製する方法は、次の通りである。

【0005】まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の回路形成用基板上に、DFRを積層する。次に、必要により支持層を剥離し、配線パターンマスクフィルム等のポジ又はネガフィルムを通して露光し、露光部のレジストを硬化させる。露光後に支持層がある場合は必要に応じて支持層を剥離し、現像液により未露光部分の光重合層を溶解若しくは分散除去し、回路形成用基板上に硬化レジスト画像を形成せしめる。光重合層としては、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型と、有機溶剤を用いる溶剤現像型が知られているが、近年環境問題ないし費用の点からアルカリ現像型DFRの需要が伸びている。また、露光、現像により形成された硬化レジストはエッティング、あるいはめっき後に水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液により剥離される。剥離速度は作業性、取扱い性及び生産性の観点から速いことが好ましい。また、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撃により、割れない場合、剥離機の搬送ロールにレジストがからみ付くため、清掃作業を行わなければならず、作

業性が低下する。

【0006】さらに、近年プリント配線の高密度化に伴い、解像度、下地金属との密着性及びコスト面からDFRは薄膜化の傾向がある。そのため、レジストの特性としては下地金属との密着性に優れ、さらに高解像化が要求される。密着性を向上させるには、耐薬品性を向上させる手法がある。耐薬品性を向上したレジストとしては、例えば、ステレン系单量体を共重合したバインダーポリマーを用いたものが、特公昭55-38961号公報、特公昭54-25957号公報、特開平2-289607号公報、特開平4-347859号公報、特開平4-285960号公報等に記載されている。しかしながら、このレジストにおいては、最少現像時間が長い、レジスト硬化膜が割れない等の問題がある。

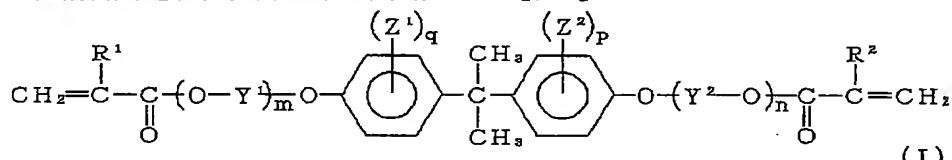
【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2、3、4及び5記載の発明は、最少現像時間が短かく、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撃により割れ、さらに密着性及び解像度が特に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項6記載の発明は、最少現像時間が短かく、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撲により割れ、さらに密着性及び解像度が極めて優れる感光性エレメントを提供するものである。請求項7の発明は、プリント配線の高密度化に極めて有用な密着性及び解像度、最少現像時間が短かく、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撲により割れ作業性が極めて優れたレジストパターンの製造法を提供するものである。請求項8記載の発明は、プリント配線の高密度化に極めて有用な密着性及び解像度最少現像時間が短かく、レジスト硬化膜がスプレー等の衝撲により割れ、作業性が極めて優れたレジストパターンを有するプリント配線板の製造法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 一般式(I)

【化3】



(式中、R¹及びR²は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、Y¹及びY²は各々独立に炭素数2~6のアルキレン基を示し、Z¹及びZ²は各々独立にハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数

1~10のアルキルメルカプト基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、m及びnはm+n=4~12になるような正の整数であり、q及びpは各々独立に1~4あ

る)で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、(A)成分のステレン又はステレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーが、(a)メタクリル酸20～40重量%、ステレン2～40重量%及び一般式(I)

【化4】



(R³は、水素原子またはメチル基を示し、R⁴は、炭素数1～12のアルキル基を示す)で表される単量体20～78重量%を共重合成分として得られるバインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分のステレン又はステレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーが、重量平均分子量が20,000～120,000のバインダーポリマーである前記感光性樹脂組成物に関する。

【0010】また、本発明は、(B)成分の光重合開始剤が2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体である前記感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合割合が、(A)成分が(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、40～80重量部、(B)成分が(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、0.1～20重量部、(C)成分が(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部であり、かつ(C)成分中、一般式(I)で表される化合物が5～40重量部含まれる前記感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、前記感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントに関する。また、本発明は、前記感光性エレメントを、場合によって存在する保護フィルムを剥がしながら、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。また、本発明は、前記レジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッティング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物に含有される成分について詳述する。本発明における(A)成分のステレン又はステレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、

ステレン誘導体又はステレンを共重合成分とする必要がある。ステレン誘導体としては、例えば、α-メチルステレン、p-メチルステレン、p-エチルステレン、p-メトキシステレン、p-エトキシステレン、p-クロロステレン、p-ブロモステレン等が挙げられ、また、これらのステレン又はステレン誘導体は、ベンゼン環がニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等の官能基で置換されていてもよく、メチル基、tert-ブチル基等の単一アルキル基で置換されていることが好ましい。密着性の見地からは、ステレン及びp-メチルステレンが好ましい。これらのステレン又はステレン誘導体は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0013】また、本発明における(A)成分のステレン又はステレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーに含まれるステレン又はステレン誘導体を含む共重合体は、ステレン若しくはステレン誘導体と共重合可能なカルボキシル基含有モノマー又はステレン又はステレン誘導体以外のビニルモノマーを含む。カルボキシル基含有バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル酸、α-ブロモアクリル酸、α-クロルアクリル酸、β-フリルアクリル酸、β-ースチリルアクリル酸等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、α-ブロモメタクリル酸、α-クロルメタクリル酸、β-フリルメタクリル酸、β-ースチリルメタクリル酸等のメタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、スマール酸、ケイ皮酸、α-シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有モノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0014】また、ステレン又はステレン誘導体以外のビニルモノマーとしては、例えば、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレートアクリルアミド、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、前記一般式(I)で表されるアクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。前記一般式(I)中のR⁴としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

【0015】前記一般式(I)で表される単量体としては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸ペンチルエステル、ア

リル酸ヘキシルエステル、アクリル酸ヘプチルエステル、アクリル酸オクチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ノニルエステル、アクリル酸デシルエステル、アクリル酸ウンデシルエステル、アクリル酸ドデシルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ペンチルエステル、メタクリル酸ヘキシルエステル、メタクリル酸ヘプチルエステル、メタクリル酸オクチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸ノニルエステル、メタクリル酸デシルエステル、メタクリル酸ウンデシルエステル、メタクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。また、これらのスチレン又はスチレン誘導体以外のビニルモノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0016】また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。また、(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー以外のカルボキシル基含有バインダーポリマーと組み合わせて使用してもよい。

【0017】また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、密着性及び解像度の見地から、メタクリル酸20～40重量%、スチレン2～40重量%及び前記一般式(I)で表される単量体20～78重量%を共重合成分とすることが好ましい。

【0018】また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー中のメタクリル酸の配合量は、20～40重量%とすることが好ましく、24～35重量%とすることがより好ましく、26～30重量%とすることが特に好ましい。この配合量が20重量%未満では最少現像時間が長くなり、レジスト硬化膜が割れず作業性を悪化させる傾向があり、40重量%を超えると密着性が低下する傾向がある。また、スチレンの配合量は2～40重量%とすることが好ましく、10～30重量%とすることがより好ましく、15～25重量%とすることが特に好ましい。この配合量が2重量%未満では、レジストが膨潤しやすいため現像時の密着性が低下する傾向があり、40重量%を超えると最少現像時間が長くなり、レジスト硬化膜が割れず作業性を悪化させる傾向がある。

【0019】また、前記一般式(I)で表される化合物の配合量は20～78重量%とすることが好ましく、35～66重量%とすることが好ましく、45～59重量%とすることがより好ましい。この配合量が20重量%未満では、レジストが脆くなり、クロスカット性が悪化

する傾向があり、78重量%を超えると密着性が悪化する傾向がある。

【0020】また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、塗膜性及び解像度の見地から、重量平均分子量が20,000～120,000であることが好ましく、30,000～80,000であることがより好ましく、40,000～60,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が20,000未満では、塗膜性が悪化する傾向があり、120,000を超えると解像度が悪化する傾向がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【0021】本発明における(B)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビミダゾール、2-(ο-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(ο-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(ο-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(ο-mトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(ο-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシンなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。また、密着性の見地から、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましい。

【0022】本発明における(C)成分の光重合性化合物中には、前記一般式(I)で表される化合物が必須成

分として用いられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数1~20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントラデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数3~10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロブロピル基、シクロブチル基、シクロヘンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0023】前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数6~14のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカブト基、アリル基、炭素数1~20のアルキル基等で置換されていてもよい。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数1~10のアルキルメルカブト基としては、例えば、メチルメルカブト基、エチルメルカブト基、ブロピルメルカブト基等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数1~20のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブロピル基、ヒドロキシソブロピル基、ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

【0024】前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 のアルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基としては、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシブロピル基、カルボキシブチル基等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 のアルキル基の炭素数が1~10のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の炭素数1~20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。前記一般式(1)中の Z^1 及び Z^2 の複素環を含む基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、チアゾリル基、インドリル基、キノリル基等が挙げられる。

【0025】また、前記一般式(1)における Y^1 及び Y^2 は各々独立に炭素数2~6のアルキレン基を示し、具体的には、エチレン基、ブロピレン基、イソブロピレン基、ブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられるが、解像度、密着性、入手容易性及び製造容易性の見地からはエチレン基又はイソブロピレン基が好ま

10

20

30

40

50

しい。上記イソブロピレン基は、 $-CH(CH_3)CH_2-$ で表される基であり、前記一般式(1)中の $-(Z^1-O)-$ 及び $-(Z^2-O)-$ において結合方向は、メチレン基が酸素と結合している場合とメチレン基が酸素に結合していない場合の2種があり、1種の結合方向でもよいし、2種の結合方向が混在してもよい。また、 $-(Z^1-O)-$ 及び $-(Z^2-O)-$ の繰り返し単位がそれぞれ2以上の時、2以上の Z^1 や2以上の Z^2 は、各々同一でも相違していてもよく、 $-(Z^1-O)-$ や $-(Z^2-O)-$ は、 Z^1 、 Z^2 が2種以上のアルキレン基で構成される場合、ランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。

【0026】また、前記一般式(1)中の m 及び n は、 $m+n=4~12$ になるような正の整数であり、6~12の整数であることが好ましく、6~10の整数であることがより好ましく、8~10の整数であることが特に好ましい。 $m+n$ が4未満であるとレジスト形状、解像度が悪化する。また、 m 及び n が12を超えると下地金属との密着性が悪化する。また、前記一般式(1)中の q 及び p は、各々独立に1~4の整数であり、 q 及び p がそれぞれ2以上の場合、2以上の Z^1 及び2以上の Z^2 は各々同一でも相違していてもよい。

【0027】また、前記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-(ジアクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジアクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジアクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジアクリロキシシベタエトキシ)フェニル)、2,2-ビス(4-(ジメタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジメタクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジメタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジメタクリロキシシベタエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、2,2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。

【0028】また、前記一般式(1)で表される化合物以外の、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシレンアクリレート又はそれに対応するメタクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシブロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート又はそれに対応するメタクリレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート又はそれに対応するメタクリレ-

ト、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0029】上記多価アルコールとしては、例えば、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジアクリレート、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールベンタメタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

【0030】上記 α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有するアクリルモノマー又はそれに対応するメタクリルモノマー、イソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの付加反応物、トリス(メタクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネートヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジメタクリレート、EO, PO変性ウレタンジメタクリレート等が挙げられる。但し、EOはエチレンオキシドを示し、POはプロピレンオキシドを示す。

【0031】上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0032】本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び

(C)成分の総量100重量部に対して、40～80重量部とすることが好ましく、45～70重量部とすることがより好ましく、50～65重量部とすることが特に好ましい。この配合量が40重量部未満では、光硬化物が脆くなり、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると密着性及び解像度が低下する傾向がある。

【0033】本発明における(B)成分の光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、0.1～20重量部とすることが好ましく、0.15～1.5重量部とすることがより好ましく、0.2～1.0重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.1重量部未満では、感度が不充分となる傾向があり、2.0重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での光の吸収が増大して内部の光硬化が不充分となる傾向がある。

【0034】本発明における(C)成分の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部とすることが好ましく、30～55重量部とすることがより好ましく、35～50重量部とすることが特に好ましい。また、(C)成分中に、前記一般式(I)で表される化合物の配合量は5～40重量部とすることが好ましく、7～30重量部とすることがより好ましく、10～25重量部とすることが特に好ましい。この配合量が5重量部未満では、充分な密着性及び解像度が得られない傾向があり、40重量部を超えると、充分な感度が得られない傾向がある。

【0035】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、染料、発色剤、熱発色防止剤、可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤などを(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して各々0.01～20重量部程度含有することができる。

【0036】上記染料としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、カルコシドグリーンS、パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイトブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペイシックブルー2O、アイオジンググリーン、ナイトグリーンB、トリバロサン、ニューマジエンタ、アッシュドバイオレットRRH、レッドバイオレット5RS、エチルバイオレット、メチレンブルー、ニューメチレンブルーGG、フタロシアニングリーン、ダイヤモンドグリーン、ローダミンB等が挙げられる。上記発色剤としては、例えば、トリプロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等が挙げられる。上記熱発色防止剤としては、例えば、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテ

ル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-P-O 2モル付加ジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

【0037】上記可塑剤としては、例えば、ナフテン油、パラフィン油等の炭化水素油、分子量3000以下の低分子量ポリスチレン、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、石油樹脂、ジアルキルフタレート、アルキルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールエステル、ポリエチレングリコールエーテル、ポリアクリレート、ポリエステル樹脂、ポリテルペン樹脂、ポリイソブレン及びその水添物、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホンアミド、液状1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン及びその末端変性物並びにこれらの水酸化物又はカルボキシル化物、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体及びこれらのカルボキシル化物、液状スチレン-ブタジエン共重合体、エチレングリコール-プロピレングリコールブロック共重合体などが挙げられる。

【0038】上記顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、インダンスレンブルー、フタロシアニングリーン、ハロゲン化フタロシアニン、ジオキサンバイオレット、キナクリドンレッド等のキナクリドン顔料、ピロロ・ピロール系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン系顔料、カーボン、チタンカーボン、酸化鉄、アゾ系黒色顔料、チタン白、シリカ、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アルミニウム、沈降性炭酸バリウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。上記充填剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリノン、焼成カオリノン、ケイソウ土、タルク、クレー、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉、磁性酸化鉄等の無機充填剤、カーボンブラック、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、中空プラスチックピグメント等有機充填剤などが挙げられる。

【0039】上記消泡剤としては、例えば、シリコン系化合物、フッ素系化合物、高分子化合物、炭化水素系化合物等が挙げられる。上記安定剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のヒドロキシ芳香族化合物、フェニベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノン等のキノン類、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン、フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン類、フェノチアジン、ピリジン等の複素環式化合

物、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、クロラニル、アリールフォースファイト、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、塩化第一銅などが挙げられる。

【0040】上記密着性付与剤としては、例えば、イミダゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアゾール系化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。上記レベリング剤としては、例えば、シリコン系化合物、フッ素系化合物、高分子系化合物、アクリレーキ共重合体等が挙げられる。

【0041】上記酸化防止剤としては、例えば、フェニルサリチレート、モノグリコールサリチレート、p-tert-ブチルサリチレート等のサリチル酸系化合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物、レゾルシノールモノベンゾエート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3-フェニルシンナメートなどの紫外線吸収剤、ヒドラジン化合物等の金属不活性剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-メチル-6-tert-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ペントエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のフェノール系化合物、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン化合物などのラジカル反応禁止剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジ

プロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリル β 、 β' -チオジブチレート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイド等の硫黄系化合物、9-, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9-, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン、トリスノニルフェニルfosファイト、トリフェニルfosファイト、トリオクタデシルfosファイト、トリデシルfosファイト、トリラウリルトリチオfosファイト、トリス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)fosファイト等のリン系化合物などの過酸化物分解剤などが挙げられる。

【0042】本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じてメタノール、エタノール、 n -ブロパノール、 i -ブロパノール、 n -ブタノール、 n -ペンタノール、ヘキサン等の脂肪族アルコール類、アリルアルコール、ベンジルアルコール、アニソール、フェネトール、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭化水素類、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-1ペンタノール-4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサンノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンノン、メチルシクロヘキサンノン、 γ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサンノン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノ i -ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル類およびそのアセテート、ジメ

チルジエチレングリコール、ジエチルジエチレングリコール、ジブチルジエチレングリコール等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のトリエチレングリコールアルキルエーテル類、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、 n -ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、モノメチルエーテルアセテート、モノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテル類およびそのアセテート、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、 n -ブロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のジプロピレングリコールアルキルエーテル類、ギ酸エチル、ギ酸ブロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル等のカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、炭酸プロピレンなどの溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30~60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0043】本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。また、感光性樹脂組成物層の厚さは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~100μmであることが好ましく、1~30μmであることがより好ましい。1μm未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100μmを超える場合には本発明の効果が小さく、また感度が不十分となる傾向がある。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルム等が用いられるが、感光性樹脂組成物層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムが好ましい。

【0044】また、感光性エレメントは、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等からなる重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布乾燥することにより得られる。上記塗布は、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、80~150°C、5~30分程度で行うことができる。また、これらの重合体フィルムは、後に感光性樹脂組成物層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材

質であつたりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。この厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、機械的強度が低下し、塗工時に重合体フィルムが破れるなどの問題が発生する傾向があり、 $30 \mu\text{m}$ を超えると解像度が低下し、価格が高くなる傾向がある。また、これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成物層の支持フィルムとして、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。

【0045】感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられる。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物層の加熱温度は $90 \sim 130^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力は、 $1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように $90 \sim 130^\circ\text{C}$ に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

【0046】このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光性樹脂組成物層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して、活性光線を照射することが好ましい。活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーケー灯、水銀蒸気アーケー灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

【0047】次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ水溶液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、懸濁浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リ

ン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。

【0048】また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、 $0.1 \sim 5$ 重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、 $0.1 \sim 5$ 重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、 $0.1 \sim 5$ 重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは $9 \sim 11$ の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。現像の方式には、ディップ方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0049】現像後の処理として、必要に応じて $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の加熱又は $0.2 \sim 5 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてよい。現像後に行われる金属面のエッチングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッティング溶液、過酸化水素系エッティング液を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

【0050】本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッティング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイストローはんだめっき等のはんだめつき、フット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。次いで、レジストパターンは、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、 $1 \sim 5$ 重量%水酸化ナトリウム水溶液、 $1 \sim 5$ 重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

【0052】実施例1及び比較例1～5

表1に示す(A)成分、表2に示す(B)成分及びその他の添加剤成分を混合し、これに(C)成分を、表3に示す配合量で溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0053】

【表1】

表 1

材 料			配合量(g)
(A) 成 分	(a)	メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びスチレンを重量比28:60:12の割合で共重合させた。重量平均分子量60,000、ガラス転移温度124°C、酸価38mgKOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン(6/4、重量比)に不揮発成分50重量%になるように溶解させた溶液	12.0 (固体分60)
	(b)	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル及びメタクリル酸ユーブチルを重量比25:50:20:5の割合で共重合させた。重量平均分子量100,000、ガラス転移温度87°C、酸価70mgKOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン(6/4、重量比)に不揮発成分40重量%になるように溶解させた溶液	15.0 (固体分60)

【0054】

【表2】

表 2

材 料			配合量(g)
(B) 成 分	2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール		4
	N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンジフェノン		0.2
添 加 剤	光発色剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.5
	染 料	マラカイトグリーン	0.05
	溶 剤	アセトン	1.0
		トルエン	1.0
		メタノール	5
		ジメチルホルムアミド	5

【0055】

【表3】

表 3

材 料		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)成分	(a)	60	60	60	-	-	-
	(b)	-	-	-	60	60	60
(C)成分	2, 2'-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン	40	-	-	40	-	-
	テトラエチレングリコールメタクリレート	-	40	-	-	40	-
	ポリプロピレングリコールジアクリレート (プロピレンジコールの繰り返し単位は7)	-	-	40	-	-	40

【0056】次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を20μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100°Cの熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、20μmであった。

【0057】一方、銅箔(厚さ35μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板(日立化成工業(株)製、商品名MCL-E-61)の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓(株)製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥させ、得られた銅張積層板を80°Cに加温した後、上記で得られた感光性エレメント

を用いて、銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を120°C、4kgf/cm²でラミネートした。

【0058】次いで、銅張積層板を冷却し、銅張積層板の温度が23°Cになった時点でポリエチレンテレフタレート面にフォトツール(ストーファーの21段ステップタブレットを密着させ、3kW高圧水銀灯(オーパ製作所製、HMW-590)でストーファーの21段ステップタブレットと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペーク幅が10/10~50/50(単位:μm)(数値が小さい程良好)の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストーファーの21段ステップタブレットの

現像後の残存ステップ段数が7.0となるエネルギー量で露光を行った。尚、密着性の評価は、ライン幅/スペース幅が10/400~50/400(単位:μm)(数値が小さい程良好)の配線パターンを有するフォトツールを用いた。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30°Cで1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。得られた密着性、解像度の結果をまとめて表4に示す。

【0059】 レジスト硬化膜の剥離片サイズの測定法は、200mm×250mmの基板に上記で得られた感光性エレメントを用いて、銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を120°C、4kgf/cm²でラミネートした。次い

で、ストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が7.0となるエネルギー量で全面露光を行った。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30°Cで1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。

【0060】 次いで、50°Cで3.0重量%水酸化ナトリウム水溶液を30秒間スプレーすることにより、レジスト硬化膜を基板から除去した。その時のレジスト硬化膜の剥離片サイズを測定した。剥離片サイズはサイズが小さいほど良好である。その結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

表 4

特性	密着性(μm)	解像度(μm)	剥離片サイズ(mm)
実施例1	20	25	50
比較例1	25	30	50
比較例2	22	32	50
比較例3	25	30	100
比較例4	30	35	100
比較例5	27	37	100

【0062】 表4に示した結果から明らかなとおり、実施例で使用された感光性樹脂組成物は、密着性及び解像度が比較例1~5より優れた特性を有し、さらに、剥離片サイズが小さく優れた作業性を有することが分かる。

【0063】

【発明の効果】 請求項1、2、3、4及び5記載の感光性樹脂組成物は、密着性及び解像度が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。請求項6記載の感光性エレメントは、密着性、解像度に極めて優れ、さらに剥離片サイズが小さく作業性、取扱性及び生産性が極めて優れるものであり、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動

化に極めて有用である。

【0064】 請求項7記載のレジストパターンの製造法は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、解像度が極めて優れ、さらに剥離片サイズが小さく作業性、取扱性及び生産性が極めて優れるレジストパターンの製造法である。請求項8記載のプリント配線板の製造法は、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な密着性、解像度が極めて優れ、さらに剥離片サイズが小さく作業性、取扱性及び生産性が極めて優れるプリント配線板の製造法である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

G 03 F 7/033

H 05 K 3/06

3/18

F I

マーク(参考)

G 03 F 7/033

H 05 K 3/06

3/18

H

D